Prix golley 1909

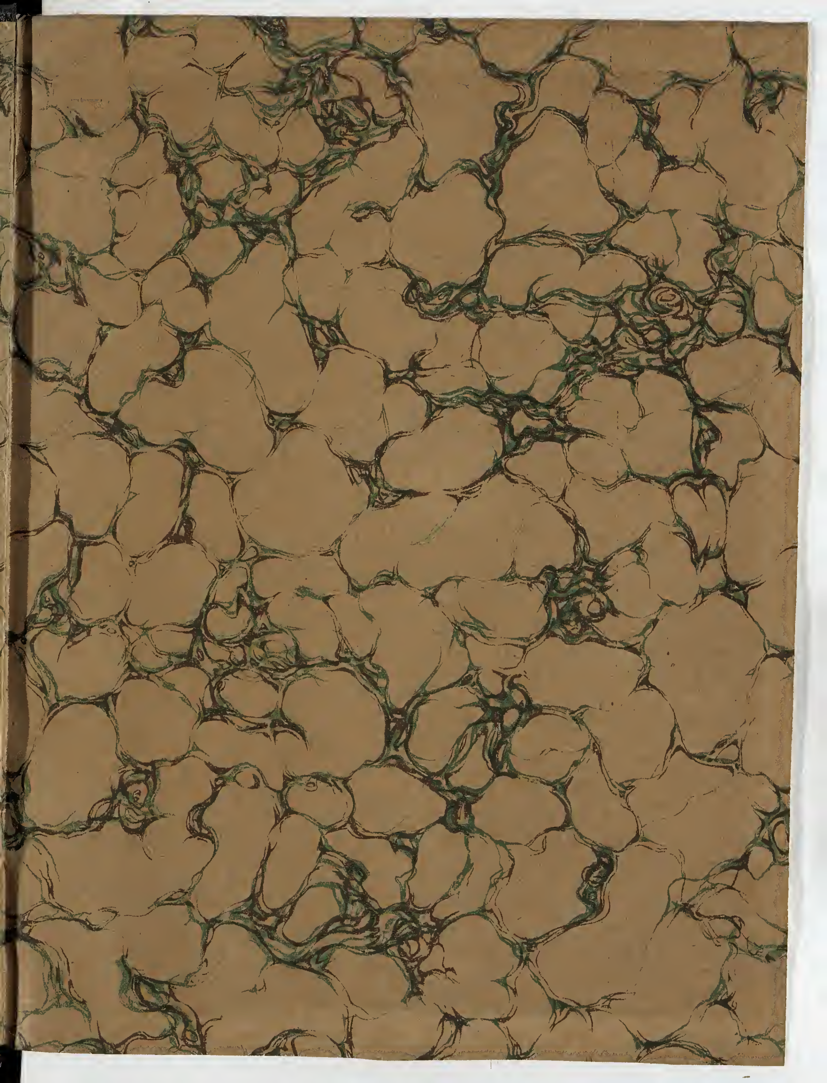
11

Prix Gobley

Henri Leroux

1909

couronné



Prix Gobley 1909

PRIX GOBLEY

année 1909

(I).-SUR LES COMPOSÉS HYDROAROMATIQUES DE LA SÉRIE NAPHTALÉNIQUE.

(II).-SUR UN NOUVEL ISOMÈRE DES COMPOSÉS CIS ET TRANS.

mémoire présenté par HENRI L E R O U X

SUR LES COMPOSES HYDROAROMATIQUES DE LA SERIE NAPHTALENIQUE

Par H. L E R O U X .

L'application des divers procédés d'hydrogénation aux composés du groupe de la naphtaline avait permis d'étudier surtout les dérivés tétrahydrogénés. La production de ces derniers est particulièrement facile quand on utilise la méthode classique à l'alcool amylique et au sodium. Par ce procédé, Bamberger et plusieurs de ses élèves ont préparé le tétrahydrure de naphtaline, les tétrahydronaphtols-β aromatique et alicyclique, le tetrahydronaphtol-α aromatique, et on ont fait de ces corps une étude approfondie.

La substitution de l'alcool éthylique absolu à l'alcool amylique, leur a, dans le cas de la naphtaline, fourni un dihydrure I.4. possédant par conséquent une liaison éthylènique entre deux groupements CH^2 et doué de propriétés réactionnelles énergiques.

Enfin, l'emploi de l'acide iodhydrique en solution concentrée, en présence ou non de phosphore, utilisé en tubes scellés et à température élevée, a fourni à Wreden, l'hexa, l'octo, et le décahydrure de naphtaline; mais, ayant affaire ici, plutot à un mode de formation qu'à un procédé de prépa-

ration et cette réaction ne s'appliquant qu'à la production de carbures, les recherches furent limitées à ces seuls composés plus ou moins hydrogénés.

La méthode catalytique d'hydrogénation de M.M. Sabatier et Senderens s'est montrée au contraire trés féconde. D'une application générale, elle conduit, avec d'excellents rendements aux composés tétrahydrogénés; mais elle est extrêmement laborieuse lorsqu'on cherche à obtenir les composés perhydrogénés. Ceci résulte de l'instabilité de ces corps aux températures de production, et de ce que la réaction inverse s'accomplit avec une facilité particulière avec retour aux tétrahydrodérivés ou même aux corps non hydrogénés. L'écart des températures entre lesquelles les réactions inverses s'accomplissent est trés faible; enfin la température optima d'hydrogénation est peu élevée.

c Ces causes diverses, font que la préparation de la perhydronaphtaline et des perhydronaphtols est trés lente et trés délicate, il m'a fallu plusieurs années pour obtenir moins de cinq cents grammes de décahydronaphtol-β , avec, il est vrai, seulement deux tubes d'hydrogénation mais cependant fonctionnant journellement.

PLAN

Dans la première partie de ce travail, j'étudierai d'abord les hydrures de naphtaline provenant de l'hydrogénation directe du carbure, c'est-à-dire, le tétrahydrure de naphtaline le décahydrure de naphtaline; puis les deux octohydrures de naphtaline produits par deshydratation des décahydronaphtols; enfin ces derniers alcools et leurs produits de transformation: les décahydronaphtylcétones, les décahydronaphtylamines.

Dans la seconde partie, je ferai une étude particulière des glycols hydronaphtalèniques, insistant spécialement sur la remarquable propriété que possèdent les isomères cis et trans de former une sorte de combinaison moléculaire; dans un but de généralisation j'étudiérai quelques autres glycols hydroaromatiques.

NOMENCLATURE

Le décahydrure de naphtaline composé hydroaromatique saturé

peut etre pris comme tete de série. Pour le denommer il est logique de lui appliquer les conventions habituelles: de meme que l'on nomme divers composés hydroaromatiques saturés:

menthane camphane pinane carane

je donnerai au corps qui nous occupe le nom de NAPHTANE.

Les composés moins saturés renfermant, une, deux, trois .. doubles liaisons seront désignés:

NAPHTANÈNE NAPHTANEDIÈNE NAPHTANETRIÈNE,

utilisant, en outre, la lettre Δ suivie de chiffres indiquant la place des liaisons éthylèniques.

NAPHTANE

$\Delta^{5,7,9}$ NAPHTANETRIÈNE

Les décahydronaphtols seront des NAPHTANOLS, les décahydronaphtylglycols, des NAPHTANEDIOLS; les décahydronaphtylcétones des NAPHTANONES; les décahydronaphtylamines, des NAPHTANAMINES,

Cette nomenclature a l'avantage d'une désignation plus courte et sans ambiguité pour les composés hydroaromatiques du groupe de la naphtaline.

NAPHTANETRIÈNE (Tétrahydrure de Naphtaline)

En hydrogénant la naphtaline sous l'action catalytique du nickel divisé, M.M. Sabatier et Senderens ont obtenu le tétrahydrure de naphtaline. J'ai repris l'étude de cette préparation dans le but d'obtenir des composés totalement hydrogénés.

Les tubes d'hydrogénation, garnis de ponce granulée recouverte d'oxyde de nickel sont chauffés à l'aide d'un bain d'huile horizontal suivant une pratique aujourd'hui courante dans les laboratoires. L'hydrogène est fourni par un appareil Deville modifié pouvant produire sans surveillance un dégagement régulier et prolongé de gaz. Celui-ci est purifié par des lavages dans des solutions aqueuses acide et alcaline de permanganate de potassium, desséché par barbotage dans l' l'acide sulfurique puis débarassé de toute umpureté par passage sur une colonne de cuivre chauffé à 300°.

Le gaz pur est conduit dans un flacon cylindrique de 250 cc. de capacité, muni d'une tubulure latérale s'adaptant au tube à nickel. Ce flacon est fermé par un bouchon percé de deux trous destinés l'un au thermomètre, l'autre à un tube de ver-

re de gros calibre laissant passer à frottement doux le tube d'amenée de l'hydrogène . Un joint en caoutchouc épais assure la jonction de ces derniers. En faisant glisser plus ou moins le tube d'arrivée du gaz ,on fait barboter l'hydrogène dans la naphtaline liquéfiée , à la fin de l'opération ,on le soulève doucement de façon à amener son extrémité au dessus du carbure se solidifiant . L'appareil est ainsi maintenu constamment dans une atmosphère d'hydrogène . Ce dispositif permet d'éviter toute introduction d'air ,et par suite de conserver longtemps le nickel réduit en pleine activité .

La réduction de l'oxyde de nickel est effectuée à 280°. Pour l'hydrogénation ,les tubes de nickel sont chauffés à 200° ,la naphtaline à 150° ,puis on fait barboter l'hydrogène dans le carbure . La vitesse du courant gazeux peut être assez grande ,l'entrainement de la naphtaline est tel que l'hydrogène se trouve toujours en léger excès,ainsi qu'on peut le constater à l'extrémité de l'appareil .La réaction s'effectue très facilement .Le liquide obtenu est presque totalement formé par le tétrahydrure de naphtaline. Il est rectifié à plusieurs reprises et le liquide passant à 205-206 est recueilli.

Propriétés du Naphtanène .

Il constitue un liquide incolore ,possèdant une odeur rappelant celle du carbure générateur, s'altérant à l'air en jaunissant rapidement. Sa densité à 0° est 0,984, à 20° elle est 0,966 . Son indice de réfraction pour la raie D

du sodium, est à 20°, n_{20}= I,5402, ce qui, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, donne la réfraction moléculaireégale à R_M= 42,84 ; calculée, elle est 42,74.

Il a fourni à l'analyse les résultats suivants :

Substance: 0;376	CO_2 : I,254	H_2O : 0,308
0,5058	I,690	0,4II5

soit en centièmes:

	trouvé		calculé pour $C_{10}H_{12}$
C	90,96	9I,I4	90,9I
H	9,I0	9,04	9,09

La littérature chimique mentionne deux tétrahydrures de naphtaline, un dérivé α obtenu par Bayer(I) puis par Graebe et Guye (2) dans l'action à haute température du phosphore et de l'iode sur la naphtaline ; un dérivé β préparé par Bamberger et Kitschef (3) en utilisant le sodium et l'alcool amylique comme agentsd'hydrogénation . Si la constitution du premier composé ne semble pas établie, celle du second l'est avec certitude ; en effet il fournit par oxydation ménagée l'acide hydrocinnamique orthocarbonique, il doit être représenté par le schéma suivant :

CH, CH², C, HC, CH², HC, CH², C, CH, CH² → CH, HC, C - CH² - CH² - CO²H, HC, C - CO²H, CH

I) Bayer : Liebig's Annalen der Chemie I55 276
2) Graebe et Guye : Ber. D. Ch. Ges. I6 3026
3) Bamberger et Kitschef : Ber. D. Ges. 23 I56I

Il constitue donc le $\Delta^{5.7.9}$ naphtanetriène .

Pour identifier le carbure préparé par la méthode de Sabatier avec l'un des deux isomères décrits, j'ai oxydé ce carbure en suivant la technique de Bamberger .

IO grammes de carbure sont mis en suspension dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ;puis on ajoute peu à peu et en agitant fréquemment un litre de solution aqueuse de permanganate de potassium à 3 % .La température est maintenue au voisinage de IO° . Le liquide résultant de l'oxydation est épuisé avec de l'éther ,puis la solution éthérée distillée . Le résidu obtenu redissous dans l'éther est purifié en agitant la solution éthérée avec une liqueur alcaline ; la solution alcaline, séparée est ensuite acidifiée par l'acide sulfurique et l'acide mis en liberté est extrait par l'éther.

On répète deux ou trois fois ce traitement . La dernière solution éthérée ,desséchée par du sulfate de sodium anhydre, puis distillée ,laisse des cristaux encore fortement colorés. Ceux-ci, décolorés au noir et cristallisés dans l'eau , fournissent des cristaux incolores constitués par des aiguilles fondant à I64° . L'acide hydrocinnamique orthocarbonique fond à I65°,5.

L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

Substance : 0,23I CO_2 : 0,522 H_2O :0,I098

soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{10}O_4$
C	6I,62	6I,85
H -------------	5,28	5,02

Une autre propriété permet de distinguer les deux tétrahydrures α et β. Ces derniers fournissent facilement des dérivés sulfonés dont les sels barytiques cristallisent, l'un hydraté à I molécule et demi d'eau, l'autre anhydre.

Le monosulfonate de baryum du naphtantriène a été obtenu en traitant à la température de 40° le carbure par trois parties d'acide sulfurique concentré. Après quelques heures la liqueur est neutralisée par du carbonate de baryum, et la solution filtrée à chaud laisse déposer le sulfonate de baryum du naphtantriène. Il se présente en aiguilles soyeuses.

0,897 de ce produit exposé dans le vide au dessus de l'acide sulfurique pendant douze heures, puis à l'étuve à I05° n'ont accusé aucune perte de poids.

Il résulte de ces faits que le tétrahydrure de naphtaline préparé par la méthode de Sabatier et Sanderens, est identique au composé de Bamberger et Kitschef. Il constitue donc le 5.7.9 Naphtantriène.

Ces résultats montrent que dans le cas d'un noyau bicyclique comme l'est celui de la naphtaline, l'hydrogénation porte tout d'abord sur l'un des noyaux, dont la saturation complète précède toujours celle de l'autre partie de la molécule, qui subit, beaucoup plus difficilement d'ailleurs, l'hydrogénation.

Action du chlore sur le Naphtantriène

Le chlore réagit violemment sur le naphtantriène. Si l'on

fait passer un courant de chlore humide dans le carbure,la combinaison s'effectue rapidement . Il est bon d'utiliserun excès de carbure , de refroidir énergiquement et de se placer à la lumière diffuse. Le courant d'halogène est maintenu pendant plusieurs heures ,on arrête la réaction dès que l'augmentation de poids indique que la moitié du carbure est transformé . Le produit de la réaction est agité avec une solution de carbonate de sodium ,puis soumis à la distillation avec la vapeur d'eau . Le tétrahydrure non combiné est d'abord entrainé et est ainsi pour la plus grande partie séparé du dérivé chloré . Ce dernier est purifié par distillation dans le vide . La partie bouillant à I2I-I24° sous I5 m/m forme le naphtantriène monochloré $C_{IO}H_{II}Cl$. Ce composé distille à 230° à la pression ordinaire en perdant de l'acide chlorhydrique . Incolore quand il vient d'être rectifié,il se colore trèsrapidement à l'air . Il résiste aux méthodes de saponification ordinaires et présente une difficulté particulière à s'unir au magnésium ; expériences tentées dansle but d'établir sa constitution . Il donne à l'analyse les résultatss suivants :

Substance: 0,389; AgCl : 0,33I;soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C_{IO}H_{II}Cl$
Cl..........	2I,02	2I,3

Action du BROME sur le NAPHTANTRIÈNE.

Le brome réagit violemment avec dégagement d'acide bromhydrique. 26 grammes de carbure sont dissous dans 150 cc de chloroforme, puis refroidis dans un mélange réfrigérant. On ajoute ensuite peu à peu 32 gr. de brome. Après distillation du chloroforme, le produit de la réaction est lavé à l'eau alcaline et soumis à la distillation avec la vapeur d'eau, les substances entrainées cristallisent partiellement. Le liquide séparé des cristaux est le naphtantriène monobromé $C_{10}H_{11}Br$, il est rectifié par distillation.

Il constitue un liquide bouillant à 145-147 sous 21 m/m. A la pression ordinaire, il distille vers 250° en se décomposant. Il est extrêmement altérable et se colore très fortement peu de temps après sa rectification. Le dosage du brome par le procédé Carius a donné :

Substance: 0,3298 AgBr: 0,2883 soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{11}Br$
Br	37,3	37,9

Les cristaux recueillis comme il est indiqué plus haut sont purifiés par dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroine, en évaporant lentement leur solution dans

l'acétone, on obtient de superbes prismes fondant à II2° constituant la bromhydrine d'un naphtanetriènediol. A l'analyse on a obtenu

Substance :	0,31,44	AgBr	0,2588
	0,31,76		0,26I6

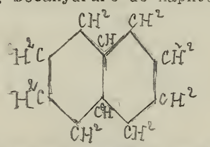
soit en centièmes:

	trouvé		calculé pour $C^{10}H^{10}\langle^{OH}_{Br}$
Br	35,04	35,05	35,24

Malgré une différence de 6° dans le point de fusion, ce produit doit être considéré comme identique à la bromhydrine obtenue par Bamberger et Lodter dans l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde d'éthylène correspondant. Traité à l'ébullition par la potasse aqueuse, il a fourni le glycol fusible à I35° dont il sera parlé plus loin. Cette bromhydrine se forme vraisemblablement par saponification partielle du naphtanetriène bibromé $C^{10}H^{10}Br^{2}$ produit direct de l'action du brome mais qui n'a pu être isolé dans cette préparation. -

---

N A P H T A N E (Décahydrure de naphtaline .)



La transformation de la naphtaline en dérivé hydroaromatique saturé s'effectue avec difficulté. Pour arriver à ce

~~résultat il est nécessaire d'utiliser du Nickel~~

résultat il est nécessaire d'utiliser du nickel au maximum d'activité ; on l'obtient par la réduction de son oxyde à la température la plus basse possible , c'est-à-dire vers 250° . Au lieu de partir de la naphtaline, il est préférable de soumettre à une nouvelle hydrogènation le tétrahydrure. Le liquide placé dans une ampoule à brome est introduit peu à peu dans le tube à nickel chauffé à 160° . L'écoulement doit être réglé de façon à employer un gramme de tétrahydrure par heure . Le courant d'hydrogène est extrêmement lent ; une
on compte une bulle toutes les deux secondes environ, au laveur à acide sulfurique .

La constance de la température est un facteur très important pour la réussite de l'ppération ; au delà de 170° , la réaction ne s'accomplit plus ,limitée qu'elle est par la réaction inverse de déshydrogénation . A température plus basse les rendements deviennent trop peu abondants . Malgré ces précautions,la production de naphtane est très limitée . D'abord l'activité du nickel réduit diminue très rapidement et au bout de peu de jours le naphtatriène passe non transformé . En outre, à la température relativement basse à laquelle on opère , le liquide s'accumule dans le tube , imprègne la surface du métal et interrompt son action catalytique . Il devient alors indispensable de préparer à nouveau du nickel très actif,lequel fournira pendant peu de temps du naphtane . Il faut donc plusieurs semaines pour obtenir, avec un seul appareil, une centaine de grammes de naphtane . Etant donné la facilité avec laquelle

s'obtient le tétrahydrure, la résistance que montre le second noyau à la saturation est tout à fait remarquable.

Purification du NAPHTANE. Le naphtane est d'abord séparé par rectification des parties moins volatiles, ne recueillant que les portions passant à la distillation au dessous de 195°. Ces dernières sont fractionnées à nouveau, les parties distillant vers 190-192° fort riches en naphtane sont purifiées par le procédé suivant : on met à profit la propriété que possèdent les dérivés non saturés comme le naphtantriène de fournir des dérivés sulfonés. Le carbure est chauffé au bain-marie à 40-50°, avec de l'acide sulfurique concentré en agitant très fréquemment. AU bout de quelques heures et après refroidissement, le mélange est additionné d'un grand volume d'eau et agité à plusieurs reprises. Après décantation et lavage du carbure surnageant avec une solution alcaline, le produit desséché est soumis à la distillation. Le naphtane distille à 187°-188°. IL constitue un liquide incolore, possédant une odeur agréable légérement mentholée ne rappelant nullement celle de la naptaline. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble, à froid et à chaud, dans l'acide acétique; il se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Sa densité à 0 est: $D_0 = 0,893$, à 20°, elle est $D_{20} = 0,877$. Son indice de réfraction pour la raie D du sodium, est à 20 $n_D = 1,4675$. En appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, la réfraction moléculaire est:

$R_m = 43,71$; calculée elle est : 43,92

A l'analyse,le naphtane a donné les résultats suivants/:

Substance:	0,2226;	CO_2 : 0,7I03;	H_2O : 0,2699;
	0,3245;	I,032 ;	0,390I;
	0,240I;	0,7638;	0,2866;
	0,35I5;	I,I225;	0,420 ;
	0,3552;	I,I33 ;	0,4205; soit

en centièmes;

		trouvé			calculé pour $C_{10}H_{18}$
C 87,0I	86,78	86,75	87,05	86,98	86,95
H I3,4I	I3,35	I3,26	I3,27	I3,I5	I3,06

Le naphtane, contrairement aux composés non saturés, ne s'altère pas à l'air;il présente du reste une résistance remarquable aux agents d'oxydation.Par agitation prolongée avec une solution concentrée et acide de permanganate de potassium, il a fourni uniquement de l'acide orthophtalique.

Il se décompose sous l'action de la chaleur au rouge,surtout en présence de la chaux, en donnant de la naphtaline.Il ne se combine pas à l'acide picrique.

ACTION DU CHLORE.Le chlore réagit sur le naphtane avec facilité.Le carbure étant placé dans un barboteur de Cloez , on fait passer un courant de chlore humide,assez lent pour éviter l'élévation de la température.Quand l'augmentation de poids indique la fixation d'un atome d'halogène,le cou-

rant gazeux est arrêté. Le produit de la réaction est agité avec une solution de carbonate de potassium puis desséché, enfin soumis à des fractionnements successifs.

Les parties passant à 112-115° sous 18m/m forment le naphtane monochloré $C_{10}H_{17}Cl$. Il constitue un liquide incolore quand il vient d'être rectifié, mais se colorant fort rapidement à la lumière. Il est au reste peu stable; distillé à la pression ordinaire, il se décompose en perdant de l'acide chlorhydrique.

Dosage du chlore (Carius)

Substance: 0,3412; AgCl: 0,2833; soit en centièmes;

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{17}Cl$
Cl	20,45	20,58

Les produits de fractionnement moins volatils ont fourni un dérivé dichloré passant à 145-148° sous 18 m/m. Ce naphtane dichloré $C_{10}H_{16}Cl_2$, forme un liquide s'altérant trés rapidement. L'analyse a donné les résultats suivants:

Substance: 0,462; AgCl: 0,652; soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{16}Cl_2$
Cl	34,90	34,30

Action du BROME. Le brome ne réagit pas sur le naphtane à la température ordinaire. A chaud et en opérant en tubes scellés, une partie du carbure est déshydrogénée avec formation de dérivés bromés de la naphtaline.

En résumé, le naphtane se montre doué d'une grande stabilité, il présente essentiellement les propriétés d'un carbure hydroaromatique saturé.

NAPHTANÈNES (Octohydrures de naphtaline)

Par perte d'une molécule d'eau, les naphtanols α et β conduisent aux naphtanènes.

$$C^{10}H^{18}O = H^{2}O + C^{10}H^{16}$$

J'ai surtout étudié le composé provenant de la déshydratation du naphtanol-β ; je le désignerai provisoirement naphtanène-β ; son isomère, préparé à partir du naphtanol-α étant désigné, naphtanène-α.

NAPHTANÈNE-β

Le naphtanène-β est obtenu facilement en chauffant le naphtanol-β avec l'acide oxalique desseché, le chlorure de zinc, l'anhydride phosphorique, le bisulfate de potassium. Ce dernier composé est celui qui donne les meilleurs résultats.

Dans un ballon de 250 cc. on introduit 50 grammes de naphtanol-β puis 100 grammes de bisulfate de potassium récemment fondu et pulvérisé. Le ballon est surmonté d'une colonne à fractionner portant un thermomètre. On chauffe à feu nu, lentement d'abord, puis augmentant progressivement jusqu'à ce que la température soit voisine de 190°. Le naphtanène distille bientôt en entraînant de l'eau. En main-

tenant la température au voisinage de 190°, la deshydratation se poursuit régulièrement. A la fin, il passe de l'anhydride sulfureux qui se dissout dans l'eau provenant de la deshydratation. Pour les quantités indiquées, l'opération dure environ une demi-heure. Le produit de la réaction, recueilli, est disseus dans l'éther et agité ensuite avec une solution alcaline, puis la liqueur éthérée est lavée à l'eau à plusieurs reprises, elle est desséchée par le sulfate de sodium anhydre puis distillée. Le résidu constitue le carbure brut. Celui-ci est rectifié à la colonne; on ne retient que les portions bouillant au dessous de 192°. Pour éliminer le peu de naptanol, que, même aprés de nombreuses rectifications, retient toujours le carbure, il suffit de dissoudre le naphtanène dans de l'éther sec et de laisser en contact avec du sodium en fils. Aprés quelques heures la solution est par filtration, séparée du naphtanolate de sodium formé; par distillation, elle fournit le naphtanène-β pur.

Ce dernier constitue un liquide trés mobile, incolore, d'odeur rappelant un peu celle du naphtane. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique, mais se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther, etc. A la longue, il s'altère à l'air en jaunissant légèrement.

IL bout à 190-191°, sa densité à 0°, est: D = 0,910; à 13°, elle est 0,901.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

Substance: 0,375I; CO_2 :I,2094; H_2O: 0,3986;

0,3906; I,2605 ~~0,RI8~~ 0,4I8

soit en centièmes:

	trouvé		calculé pour $C_{10}H_{16}$
C	87,92	88,00	88,24
H	II,80	II,88	II,78

Le naptanène ayant une liaison éthylènique, possède les propriétés des composés non saturés. Il fixe le brome en produisant un dérivé dibromé; il se combine à l'acide hypoiodeux à l'état naissant; enfin il s'unit directement aux acides organiques pour donner des éthers du naphtanol-β suivant la réaction de MM. Bouchardat et Lafont appliquée aux corps de la série terpénique. Dans le cas du naphtanène-β, la production du formiate se réalise particulièrement bien, la production de l'acétate de naphtanol-β s'est montrée peu avantageuse.

DIBROMONAPHTANE-β

Le brome réagit énergiquement sur le naphtanène-β; la réaction doit être modérée par un fort refroidissement pour éviter la production de composés polymérisés incristallisables.

27 grammes de naphtanène-β, sont dissous dans I50 cc. de chloroforme. La solution, maintenue dans un mélange réfrigérant, est additionnée goutte à goutte de 32 grammes de brome dilué dans I50 cc. de chloroforme. La décoloration est immédiate, on arrête l'opération lorsqu'une légère teinte

jaunâtre indique que la réaction est terminée.Ceci ne se produit d'ailleurs qu'après utilisation presque totale de l'halogène.Le chloroforme après lavage à l'eau légèrement sulfureuse,puis à l'eau,est distillé après dessiccation;le résidu se prend en masse une masse cristalline qui est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

On obtient ainsi le dibromonaphtane-β.Il constitue des cristaux incolores aiguillés,mais pouvant former de gros prismes par évaporation spontanée de leur solution dans l'éther de pétrole.Il est insoluble dans l'eau,peu soluble dans l'alcool,l'acétone ,l'éther de pétrole;très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il fond à 85° .

Le dosage du brome par la méthode de Carius a donné;

Substance: 0,3565; AgBr:0,455I;soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C^{10}H^{16}Br^{2}$
Br	54,3I	$54,0^{0}$

Le dibromonaphtane-β constitue l'éther dibromhydrique d'un glycol.Traité comme je l'indiquerai plus loin,par une solution aqueuse de potasse,il fournit le β cis-naphtanediol;par ébullition de sa solution acétique en présence d'acétate d'argent,il donne, après saponification des éthers formés,le trans-naphtanediol-β et un troisième isomère le (cis + trans) naphtanediol β -

FORMIATE DE NAPHTANOL-β .

Le naphtanène- (I2 grammes)traité par un léger excès ~~d'acide formique cristallisable~~ (6

d'acide formique cristallisable (6 grammes), en tubes scellés et à I75°, se combine en donnant l'éther formique du naphtanol-β. Après I2 heures de chauffe, le produit brut de la réaction, dissous dans l'éther, est lavé à l'eau, puis avec une solution de carbonate de potassium; enfin agité de nouveau avec de l'eau. Aprés décantation et dessication par le sulfate de sodium anhydre, l'éther est distillé; il reste dans le ballon le formiate de naphtanol-β, qui s'est formé par addition totale de l'acide formique au carbure:

$$C_{10}H_{16} + H{-}CO_2H = C_{10}H_{17}{-}O{-}COH$$

Le produit obtenu est rigoureusement identique au formiate préparé par éthérification directe du naphtanol-β étudié plus loin. Saponifié par la potasse alcoolique, il a fourni le naphtanol-β sans trace de l'isomère-α.

On peut tirer de ces faits quelques observations relatives à la constitution du naphtanène-β.

Considérons la formule du naphtanol-β;

La deshydratation, avec production de naphtanène-β ne doit s'effectuer que suivant : I-2 ou 2-3.

I

II

Or la production de l'éther formique aux dépens du naphtan

mène-β et la régération du naphtanol-β sans trace de l'isomère-α, montre que la déshydratation s'est effectuée en 2-3.

En effet, l'éthérification du carbure représenté par I conduirait aux formiates des naphtanols α et β ; celle du carbure représenté par II ne peut produire que le formiate de naphtanol-β .

Je me propose du reste de vérifier cette constitution par transformation du carbure en dérivés de l'acide phényl-diacétique.

Dès maintenant, je considérerai le naphtanène-β comme le Δ^2-naphtanène.

NAPHTANENE-α (Octohydrure de naphtaline α)

Le naphtanène-α s'obtient, comme son isomère, par deshydratation du naphtanol-α . Ici encore, les meilleurs rendements sont fournis par l'emploi du bisulfate de potassium.

I5 grammes de naphtanol-α sont chauffés, comme il est indiqué plus haut, avec 30 grammes de bisulfate de potassium. Le produit de la réaction, qui renferme toujours beaucoup de naphtanol-α (plus facilement entrainable que son isomère-β) est purifié d'abord par plusieurs rectifications, puis, après dissolution dans l'éther sec, par contact prolongé avec du sodium en fils..

Par filtration, la solution éthérée est séparée du naphtanolate-α de sodium, puis distillée. Elle laisse comme résidu le naphtanène-α.

Il constitue un liquide mobile, s'altérant à l'air en jaunissant légèrement, bouillant à 190-191°, possédant, comme son isomère, une odeur rappelant celle du naphtane.

Sa densité est, à 0°, D = 0,931; à 17°, elle est: D = 0,914. Son indice de réfraction pour la raie D du sodium est : n_D = 1,4993, ce qui donne, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, donne pour sa réfraction moléculaire:

R_m = 43,71; calculée, elle est : 43,52.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

Substance; 0,2243: CO_2: 0,7255; H_2O: 0,2408 soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{16}$
C	88,20	88,24
H	11,92	11,76

Ses propriétés rappellent celles de son isomère-β

DIBROMONAPHTANE-α

Le dibromonaphtane-α fixe le brome avec facilité. La réaction a lieu comme il est indiqué plus haut pour le composé-β.

Le dibromonaphtane -α est purifié par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole.

Il se présente en gros cristaux fusibles à 143°, c'est-à-dire beaucoup plus haut que le dibromonaphtane-β. Il est peu soluble dans l'alcool, dans l'acétone, la ligroine; il se dissout abondamment dans l'éther et le chloroforme.

Le dosage du brome par le procédé Carius a donné:

Substance: 0,3272; AgBr: 0,419; soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C^{10}H^{16}Br^{2}$
Br	54,40	54,00

Ce dibromonaphtane-α est évidemment l'éther dibromhydrique d'un glycol; mais la rareté de la matière première n'a pas permis d'en faire jusqu'ici une étude plus approfondie.

NAPHTANOLS. (Décahydronaphtols).

Par hydrogénation, les naphtols α et β, peuvent fixer 10 atomes d'hydrogéne pour former les naphtanols ou décahydronaphtols. Cette saturation complète, avec transformation de la fonction phénolique en fonction alcool secondaire, est difficile à réaliser.

Pour y arriver, il est indispensable d'utiliser un agent catalytique trés actif. Cependant, avec le nickel neuf, au maximum d'activité, la réaction va trop loin: il y a deshydratation et formation de carbure; c'est ce que l'on constate toujours au début. Mais au bout de quelques jours, l'activité du métal diminue progressivement jusqu'au point recherché.

D'autre part, la transformation de l'alcool secondaire en cétone correspondante, si facile avec le cuivre réduit, s'effectue cependant aussi avec le nickel, de sorte que le produit de la réaction est en définitive fort complexe.

L'hydrogénation totale des naphtols a été réalisée en deux étapes:

1°.-HYDROGENATION INCOMPLETE, effectuée à 170° : on obtient un produit liquide qui n'a pas été étudié et qui est probablement un mélange de tétrahydronaphtols et de composés cétoniques. Pour l'introduction des naphtols dans les tubes à nickel, on emploie des petites nacelles métalliques pouvant contenir 10 grammes de naphtol fondu et disposées à la par-

~~tière objet~~

tie supérieure des tubes. Ces nacelles sont remplacées trois ou quatre fois dans la journée.

2°.-HYDROGENATION TOTALE. Pour effectuer la perhydrogé nation, il faut opérer sur le mélange complexe obtenu dans la première phase, et hydrogéner à 135° dans le cas du composé -α, à 150° dans le cas du composé -β. Le liquide est placé dans une petite ampoule à brome, et le débit est réglé à raison d'une dizaine de grammes par jour. La vitesse du courant d'hydrogène doit etre trés faible.

Dans ces conditions, le produit recueilli cristallise partiellement, spontanément ou par amorçage: les cristaux sont séparés, la partie liquide est soumise à nouveau à l'hydrogé nation.

La quantité dé naphtanol obtenue est toujours trés faible particulièrement pour le composé-α. Ce produit est en effet beaucoup plus facilement entraînable que son isomère, et, la température basse à laquelle on est obligé d'opérer favorise l'accumulation du liquide qui, baignant le nickel, entrave par suite son action catalytique.

NAPHTANOL-α (Décahydronaphtol-α)

CH^2 CH-OH CH H^2C CH^2 H^2C CH^2 CH^2 CH CH^2

Le produit brut cristallisé, obtenu par hydrogénation du naphtol-α est purifié par plusieurs cristallisations soit dans l'éther de pétrole, soit dans l'acétone.

Il constitue alors des aiguilles incolores, trés fines et peu donner, par évaporation spontanée de sa solution dans la ligroine, de volumineux cristaux. Il est peu soluble dans l'eau mais trés soluble dans les solvants organiques usu-els.
Il fond à 62° et distille à la pression ordinaire vers 230° en se ~~décomposant~~ déshydratant partiéllement; il passe à 109° sous 14 m/m. Il est trés facilément entrainable à la distillation avec la vapeur d'eau. (1)
L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

Substance; 0,4392;	CO_2 : 1,2553;	H_2O: 0,4665;
0,3322;	0,9452;	0,3515;
0,2320;	0,6626 ;	0,2497;

soit en centièmes:

		trouvé		caculé pour $C_{10}H_{18}O$
C	77,94	77,60	77,88	77,92
H	11,80	11,75	11,95	11,68

(1.- Ipatiew, (BER.D.Ch.Ges. XL.p. 1281, 1907) qui a réalisé l'hydrogénation d'un grand nombre de produits en utilisant l'hydrogène sous pression et prenant comme catalyseur tantôt un métal: nickel; fer, tantot un oxyde, a obtenu un naphtanol-α fusible à 57°, c'est-à-dire fondant 5° plus bas que le produit décrit par moi deux ans auparavant.)

Le naphtanol-α est un alcool secondaire:par oxydation,il est transformé en cétone correspondante;il se déshydrate facilement quand on le chauffe vers son point d'ébullition et surtout en présence d'un agent de deshydratation,en donnant le naphtanène-α décrit plus haut.Il s'unit au sodium en donnant un naphtanolate de sodium gélatineux.

<u>Ether acétique du Naphtanol-</u> α : $C_{10}H_{17}O\text{-}CO\text{-}CH_3$.

L'éther acétique s'obtient en chauffant à l'ébullition et en présence d'acétate de sodium fondu,le naphtanol dissous dans l'anhydride acétique.Après quelques heures d'ébullition on précipite par l'eau le produit de la récation;l'éther acétique surnageant est dissous dans l'éther et la solution éthérée lavée à plusiéurs reprises à l'eau,puis avec une solution de soude diluée.Aprés un nouveau lavage à l'eau,la solution éthérée est desséchée puis distillée.Le résidu constitue l'acétate de naptanol-α .Il est purifié par distillation sous pression réduite.

Il constitue un liquide assez mobile,incolore, bouillant à 127° sous I8 m/m,possédant une odeur agréable de fruit; distillé à la pression ordinaire,il se décompose partiellement.

L'analyse a donné les résultats suivants:

Substance:0,308; CO_2:0,827; H_2O:0,2884;soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C_{12}H_{20}O_2$
C	73,2I	73,46
H	I0,40	I0,2?

Ether benzoique du naphtanol-α : $C_{10}H_{17}-O-CO-C_6H_5$.

Cet éther s'obtient quand on chauffe, pendant 12 heures, en tubes scellés, à 175°, le naphtanol-α avec un excès d'anhydride benzoique. Le produit obtenu, laissé en contact, à froid, durant I2-heures plusieurs jours, avec une solution alcaline, est dissous dans l'éther. Aprés lavages répétés, d'abord à l'eau alcaline, puis à l'eau, la solution éthérée est desséchée puis distillée. Le résidu, qui constitue le benzoate de naphtanol-α, est purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool éthylique.

Il se présente alors en fines lamelles fusibles à 68°; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout abondamment dans les solvants organiques usuels. Il ne présente pas d'odeur appréciable.

L'analyse a donné les résultats suivants:

Substance: 0,2914; CO_2 ; 0,8395; H_2O: 0,2193; soit en centièmes

	trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{22}O_2$
C	78,56	79,00
H	8,36	8,52

Uréthane phénylique du naphtanol-α : $C_{10}H_{17}-O-CO-NH-C_6H_5$.

Ce composé prend naissance quand on ajoute 2 gr.60 d'isocyanate de phényle à une solution de 3 gr.20 de naphtanol-α dans l'éther de pétrole bien sec. Aprés avoir laissé quelques instants le mélange au bain-marie bouillant, la ligroine est distillée et le résidu repris à chaud, par l'alcool éthylique.

La solutio

La solution, laisse, par refroidissement, déposer le phényluréthane du naphtanol-α .

Il se présente en fines aiguilles, fusibles à 172°; il est ~~tr~~ trés soluble, à chaud, dans l'alcool, l'acétone; peu soluble ~~de~~ dans la benzine , l'éther de pétrole.

Dosage d'azote.

Substance: 0,3334; volume d'azote: 15 cc. 6 ; température 13°
pression barométrique: 740 m/m5, soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{17}H_{23}O_2N$
N	5,34	5,13.

Naphtanone- α (Décahydronaphtylcétone- α)

La naphtanone-α se forme par deshydrogénation du naphtanol lors de la préparation de ce dernier par la méthode catalytique au nickel.

$$C_{10}H_{18}O = H_2 + C_{10}H_{16}O$$

On peut l'isoler du liquide séparé des cristaux (p.26) en agitant ~~le-li-~~ ce liquide avec une solution récente de bisulfite de sodium; mais il est plus avantageux d'oxyder l'alcool par le mélange chromique.

IO grammes de naphtanol-α sont dissous dans I20 cc. d'acide acétique cristallisable. A cette solution on ajoute, peu à peu, en refroidissant, IO grammes d'anhydride chromique en solution acétique. On termine la réaction en portant le mélange au bain-marie pendant une demi-heure. La liqueur, alors franchement verte, est versée dans un grand excès d'eau; un corps huileux surnage. Il est recueilli par agitation avec de l'éther; la solution éthérée, lavée à plusieurs reprises avec de l'eau, puis avec de l'eau alcaline, enfin de nouveau avec de l'eau, laisse, après dessication et distillation de l'éther, la naphtanone impure. Ce produit brut est agité avec une solution récente et concentrée de bisulfite de sodium. Le composé bisulfitique se sépare bientôt cristallisé. Celui-ci, recueilli, puis décomposé par un excès de soude, donne la naphtanone dans un grand état de pureté. La purification est achevée par des cristallisations dans l'éther de pétrole.

Ainsi obtenue, la naphtanone-α se présente en cristaux incolores, fusibles à 32°; par évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole; on l'obtient en tables prismatiques trés volumineuses.

Elle possède une odeur mentholée trés prononcée; elle est peu soluble dans l'eau, mais trés soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'existence de la fonction cétonique est démontrée par la production d'oxime, de semi-carbazone, d'hydrazone; par la réduction de la liqueur cupro-alcaline.

L'analyse a donné les résultats suivants:

Substance: 0,26II; CO_2 : 0,7525; H_2O :0,259;

0,2296; 00,6632; 0,2236;

0,I745; 0,5035 0,I652;soit en centièmes:

	trouvé			calculé pour $C_{10}H_{16}O$
C	78,60	78,76	78,69	78,90
H	II,02	I0,82	I0,57	I0,53

<u>Le composé bisulfitique</u>: $C_{10}H_{16}O,SO_3NaH$, dont la production est utilisée pour la purification de la cétone, n'est stable qu'en présence d'un excès de solution concentrée de bisulfite de sodium; par agitation avec de l'eau, il se dissocie en partie avec mise en liberté de la cétone.

<u>La-naphtanoxime</u> α: $C_{10}H_{16}$=N-OH, se produit par addition d'acétate d'hydroxylamine à une solution alcoolique de naphtanone-α. La réaction est achevée en chauffant quelques minutes au bain-marie. Par refroidissement, l'oxime se précipite; elle est purifiée par des cristallisations dans l'alcool.

Elle se présente en fins cristaux fusibles à I65°. Elle se sublime dès I00°, en fournissant de longues aiguilles incolores. Elle est très soluble dans l'éther, la benzine, moins soluble dans l'alcool. Elle se décompose immédiatement si on la chauffe en présence d'acide sulfurique dilué, en régénéra

rant la naphtanone;on peut utiliser cette réaction pour obtenir rapidement la naphtanone-α tout à fait pure.Par réduction,au moyen du sodium et de l'alcool absolu,elle forme la naphtan_amine-α . -

A l'analyse ,elle a donné les résultats suivants:

Combustion. Substance:0,2242; CO_2:0,5884 H_2O:0,2I09

0,I25I 0,3299 0,II95

Dosage d'azote. Substance:0,3I84;volume d'azote: 24 cc9;température:I9;pression barométrique;H=754;soit en centièmes:

	trouvé		calculé pour $C_{I0}H_{I7}ON$
C	7I,57	7I,9I	7I,85
H	I0,45	I0,6I	I0,I8
N	8;87		8,40

<u>La naphtanone-α semicarbazone</u>: $C_{I0}H_{I6}$=N-NH_CO-NH_2 ,se précipite quand on ajoute une solution d'acétate de semi-carbazide à une solution alcoolique de naphtanone-α .Elle se présente en aiguilles blanches fusibles à 230° .Elle est fort peu soluble dans l'ether la benzine le chloroforme.

La naphtanone -α se combine également à la phénylhydrazine en donnant un composé incolore,bien cristallisé,mais qui s'altère si rapidement à l'air que son étude n'a pu etre faite.

NAPHTANAMINE-α(Décahydronaphtylamine-α)

La réduction de l'oxime (étudiée plus haut)au moyen du sodium en présence d'alcool absolu,fournit la naphtanamine.
IO grammes d'oxime sont dissous dans 200 cc. d'alcool absolu;puis on ajoute peu à peu,20 grammes de sodium en petits morceaux.La réaction,vive au début,se ralentit bientot,on chauffe alors pendant plusieurs heures jusqu'à disparition totale du métal.On additionne le mélange d'un excès d'eau , l'amine se précipite,elle est enlevée par agitation avec l'éther.La solution éthérée obtenue est distillée,le résidu de la distillationest dissous dans l'alcool,puis traité par une solution de gaz chlorhydrique dans l'acétone;le chlorhydrate de naphtanamine-α cristallise dans la solution concentrée.

L'amine régénérée de son chlorhydrate,par décomposition au moyen d'un alcali,forme un liquide incolore,à odeur désagréable,distillant à 96°-97° sous I4 m/m/.Elle est un peu soluble dans l'eau,trés soluble dans l'alcool,l'éther, la benzine. Elle constitue une base trés énergique,se carbonatant à l'air trés rapidement,et formant avec les acides des sels bien définis.

A l'analyse,elle a donné les résultats suivants:

Combustion. Substance: 0,I285 CO_2 :0,3688; H_2O:0,I45

Dosage d'azote. SUBStance: 0,33I9; Volume d'azote: 27 cc.

T $I7^{o}$;Pression barométrique H=754;soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{17}-NH_2$
C	78,26	78,43
H	I2,53	I2,4I
N	9,39	9,I5

<u>Le chlorhydrate de naphtanamine-α</u> $C_{10}H_{17}-NH_2,HCl$ précipité de la solution alcoolique comme il est indiqué dans la préparation de l'amine, se présente, en fines aiguilles, qui se transforment à la longue en cristaux prismatiques très nets. Il fond vers $I90^{o}$, en se décomposant. Il est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, presqu'insoluble dans l'éther; son meilleur dissolvant est l'acétone.

Dosage de chlore.

Substance: 0,30I; AgCl 0,2I3 ; soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{17}-NH_2,HCl$
Cl	I7,53	I7,88

La solution aqueuse de chlorhydrate de naphtanamine-α additionnée de chlorure de platine, fournit un volumineux précipité de chloroplatinate, celui-ci, mis en solution dans l'alcool bouillant se sépare en cristaux aiguillés.

Le <u>picrate de naphtanamine-α</u> $C_{10}H_{17}-NH_2,C_6H_2OH(NO_2)_3$

s'obtient par addition d'acide picrique à une solution aqueuse de chlorhydrate d'amine;il est trés soluble dans l'alcool qui l'abandonne par évaporation spontanée en cristaux prismatiques fusibles vers 240° en se décomposant.

Le naphtanacétamide: α $C_{10}H_{17}$-NH-CO-CH_3 ,se forme quand on traite une solution éthérée de l'amine par l'anhydride acétique.Le précipité obtenu,lavé à l'eau,puis repris par l'alcool éthylique cristallise en fines aiguilles fusibles à 182° ,se sublimant dès 125° .Ce composé est trés soluble dans l'alcool ,l'acétone,le chloroforme;il est peu soluble dans l'éther.Par évaporation spontanée d'une solution alcoolique additionnée du double de son volume d'éther,on l'obtient en longues aiguilles.

L'analyse a donné les résultats suivants:

Combustion:Substance: 0,1977 CO_2 : 0,5356: H_2O:0,195

Dosage d'azote..Substance: 0,2744;volume d'azote:18 cc. T=17°,pressio barométrique 752;soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{12}H_{21}NO$
C ;............	73,87	73,85
H	10,95	10,76
N	7,43	7,18

Le naphtanebenzamide: α $C_{10}H_{17}$-NH-CO-C_6H_5 ,est préparé par un procédé identique à celui indiqué pour l'obtention de l'amide acétique.Le produit de la réaction est traité, à froid, par une solution alcaline,le résidu insoluble,cons

titue l'amide benzoique.Par cristallisation dans l'alcool, on l'isole en aiguilles fines, fusibles à I95°, se sublimant dès I50°.

A ~~lt~~ l'analyse, on a obtenu les résultst suivants:

Substance: 0,I92 CO_2 : 0,557; H_2O : 0,I565;soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{17}H_{23}NO$
C	79,II	79,37
H	9,I5	8,95

NAPHTANOL-β (Décahydronaphtol-β)

CH^2 CH^2
H^2C CH CH-OH
H^2C CH CH^2
CH^2 CH^2

Le naphtanol-β, produit ultime d'hydrogénation du naphtol-β est plus facile à obtenir que son isomère-α. L'hydrogénation pratiquée, comme je l'ai indiqué, fournit le naphtanol-β cristallisé dans un liquide contenant les composés moins hydrogénés et des dérivés cétoniques. Les cristaux recueillis fournissent aprés plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, le naphtanol-β pur. Ainsi obtenu, ce composé se présen-

te en aiguilles incolores;il fond à 75°.
Il est peu soluble dans l'eau,il se dissout facilement dans l'alcool,la benzine,l'éther, le sulfure de carbone.Par évaporation spontanée de sa solution éthérée ou sulfocarbonique, il cristallise en petits prismes trés réfringents.
Il distille à la pression ordinaire,vers 230°,en se décomposant;il passe à II2° sous 14 m/m.Il est entrainé à la distillation avec la vapeur d'eau.
Chauffé en présence d'un déshydratant tel que l'anhydride phosphorique,le chlorure de zinc, le bisulfate de potassium, il perd une molécule d'eau en donnant le Δ 2.naphtanène.
En solution dans l'éther sec,il se combine facilement au sodium en formant le naphtanolate de sodium- .
Par oxydation,il fournit l'acétone correspondante.(i)

(i).Ipatiew, hydrogénant le naphtol-β sous haute pression en presence d'oxyde de nickel,a décrit le décahydronaphtol-β comme fusible à I00°,c'est-à-dire à 25° plus haut que le dérivé étudié par moi longtemps auparavant.
Ipatiew.Ber.D;CH;Ges. XL .I28I. I907
H.LEROUX. C.R.Ac.Sc.

A l'analyse, le naphtanol-β a donné les résultats suivants:

Substance	CO_2	H_2O
0,253;	0,753;	0,2818;
0,3047;	0,872;	0,319 ;
0,2932;	0,8376;	0,3665 ;
0,249 ;	0,7123;	0,2582:
0,2505	0,7141	0,269; soit

en centièmes:

	trouvé					Calculé pour $C_{10}H_{18}O$
C	78,06	78,08	77,90	78,00	77,73	77,92
H	11,90	11,63	11,62	11,53	11,93	11,68.

<u>L'éther formique du naphtanol-β</u> $C_{10}H_{17}$-O-COH se forme directement, quand, on traite, à froid, le naphtanol-β par l'acide formique cristallisable.

12 grammes de naphtanol-β sont placés dans un flacon bien sec et additionnés d'un excès d'acide formique (15 gr.). La dissolution s'effectue immédiatement. Après quelques heures, le liquide d'abord limpide se trouble légérement, le formiate formé étant peu soluble dans l'acide formique. En maintenant les corps en contact pendant 24 heures, et en agitant fréquemment, la réaction est achevée. Son produit est précipité par l'eau, dissous dans l'éther; la solution éthérée est agitée avec de l'eau distillée tant que les eaux de lavage manifestent une réaction acide. Aprés dessication par le sulfate de sodium anhydre, elle est distillée. Le résidu forme

l'éther formique.

Il constitue un liquide mobile, incolore, distillant à 126°, sous 20 m/m/. Il distille au dessus de 245° à la pression ordinaire, en se décomposant. Il possède une odeur assez agréable rappelant celle du géraniol. Il est insoluble dans l'eau, trés soluble dans les dissolvants organiques usuels.

A l'analyse il a donné les résultats suivants;

Substance: o,179 ; CO_2 : 0,4735; H_2O: 0,163 soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{11}H_{18}O_2$
C	72,12	72,50
H	10,11	9,88

Le formiate de naphtanol-β a aussi été obtenu par fixation directe de l'acide formique au Δ^{2}-naphtanène (p.21).

<u>L'éther acétique du naphtanol-β</u>: $C_{10}H_{17}$-O-CO-CH_3 ; s'obtient en chauffant plusieurs heures le naphtanol-β avec un excès d'anhydride acétique vers 130°, et en présence d'acétate de sodium fondu. Le produit de la réaction, lavé d'abord à l'eau alcaline puis à l'eau, est seché et distillé.

Il passe à 120° sous 12 m/m. et à 250 à la pression ordinaire avec décomposition partielle.

Il constitue un liquide incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique, se dissolvant facilement dans l'alcool, la benzine. Il possède une odeur assez agréable de fruit.

A l'analyse il a donné les ré-sultats suivants:

Substance: 0,2857; CO_2 /: 0,7691; H_2O ;0,2629;soit en centiémes:

	trouvé	calculé pour $C_{12}H_{20}O_2$
C	73,41	73,46
H	10,22	10,20

L'éther éthylique du naphtanol-β: $C_{10}H_{17}-O-C_2H_5$,s'obtient dans l'action de l'iodure d'éthyle sur le β-naphtanolate de sodium.

Pour effectuer cette réaction il faut utiliser le sodium en poussière fine obtenue en agitant le métal fondu en présence de toluène chaud.Dans la solution toluénique refroidie, on ajoute le naphtanol-β.Une réaction vive se déclare immé diatement,mais elle s'arrête bientot par suite de l'adhérence du sodium du dérivé sodé et de la production d'une enveloppe d'hydrogène autour de chaque grain de métal.

En agitant fréquemment et en produisant une légére dépression dans le récipient,on arrive cependant à transformer complètement le naphtanol en dérivé sodé.

Le naphtanolate de sodium,mis en suspension dans le toluène est séparé du métal non attaqué et traité,dans un ballon relié à un réfrigérent à reflux,par l'iodure d'éthyle .Après quelques heures d'ébullition,l'iodure de sodium est séparé,le toluéne est distillé;le résidu constitue l'éther oxyde cherché.

Celui-ci est purifié par distillation dans le vide. C'est un liquide mobile, incolore passant à 100-102° sous 12 m/m. insoluble dans l'eau, trés soluble dans les dissolvants organiques usuels. Il possède une odeur agréable rappelant celle du néroli.

A l'analyse il a donné les résultats suivants:

Substance: 0,263 ; CO_2 : 0,7653 ; H_2O : 0,2788 soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{12}H_{22}O$
C	79,35	79,12
H	11,78	12,08

<u>L'uréthane phénylique du naphtanol-β</u> : $C_{10}H_7$-O-CO-NH-C_6H_5 se forme facilement en mélangeant le naphtanol-β avec la quantité théorique d'isocyanate de phényle. La réaction est instantanée. Son produit, soumis à des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole, fournit des aiguilles blanches trés fines qui constituent l'uréthane cherché.

Celui-ci, fond à 165° et se sublime dès 160°; ses meilleurs dissolvants sont l'alcool, l'acétone, le chloroforme.

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants:

Substance: 0,308; volume d'azote: 14 cc. T 20 H 768 soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{17}H_{23}O_2N$
N	5,21	5,13

NAPHTANONE-β (Décahydronaphtylcétone-β)

L'oxydation du naphtanol-β, réalisée comme celle de l'isomère-α, conduit à la cétone correspondante, la naphtanone-β. La cétone brute obtenue, est purifiée par transformation en composé bisulfitique. Celui-ci, est, par la suite, décomposé par ébullition avec une solution de soude prise en excès.

La cétone obtenue, constitue un liquide incolore, possédant une odeur forte, désagréable, bouillant à II0° sous 15 m/m. Sa densité, à 0°, est D 0,988; à I6°, elle est: 0,979. Son indice de réfraction, pour la raie D, est, à I6°, n_D = I,4834, ce qui, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, donne la réfraction moléculaire:

R_m = 44,36   calculée, elle est : 44,II

La naphtanone-β est peu soluble dans l'eau, elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Elle réduit la liqueur cupro-alcaline et le nitrate d'argent ammoniacal. Elle forme des combinaisons cristallisées avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semi-carbazide.

A l'analyse, elle a donné les résultats suivants:

Substance: 0,2834; CO_2 ; 0,8169 H_2O; 0,2728

0,2663 0,7684 0,2575 soit e

en centièmes:

	trouvé		calculé pour $C_{10}H_{16}O$
C	78,60	78,68	78,90
H	10,69	10,74	10,53

<u>Le composé bisulfitique</u>: $C_{10}H_{16}O,SO_3NaH$, s'obtient par agitation de la cétone avec une solution concentrée et récente de bisulfite de sodium; il est peu soluble dans l'eau, il se dissout légèrement dans l'alcool bouillant et se dépose par refroidissement en petites lamelles nacrées. Par ébullition avec de l'eau, il se détruit partiéllement en régénérant la naphtanone-β .

<u>La Naphtanoxime-β</u> $C_{10}H_{16}=N-OH$; se prépare en ajoutant, l'acétate d'hydroxylamine, dissous dans l'eau, à la solution alcoolique de naphtanone. La réaction s'effectue à froid et est totale au bout de quelques heures. On évapore alors, à sec, le mélange et on l'épuise par l'éther de pétrole bouillant/. L'oxime cristallise, pendant le refroidissement, en petits prismes incolores fusibles à è- 76°. Trés soluble dans l'alcool et l'éther, elle est moins soluble dans l'éther de pétrole.

Par ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, elle donne facilement la naphtanone-β, ce procédé peut être utilisé pour obtenir rapidement la cétone dans un grand état de pureté.

A l'analyse, elle a fourni les résultats suivants:

Combustion. Substance: 0,2851; CO_2 : 0,7470; H_2O: 0,2654

Dosage d'azote. Substance: 0,3320; Volume d'azote: 25 cc.

T 16° . H 758. soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{17}NO$
C	71,46	71,85
H	10,34	10,18
N	8,66	8,40

La <u>β-naphtanone-semicarbazone:</u> $C_{10}H_{16}$ =N-NH-CO-NH_2, se forme quand on ajoute une solution d'acétate de semi-carbazide à une solution alcoolique de naphtanone-β. Cristallisée dans l'alcool, elle constitue de petites aiguilles fusibles à 195°. Elle se dissout bien dans l'éther, l'acide acétique, l'éther de pétrole.

Avec la phénylhydrazine, la naphtanone-β fournit un composé cristallisé, incolore, peu soluble dans l'alcool, mais s'altérant très rapidement à l'air, comme le fait son isomère-α.

NAPHTANAMINE-β (Décahydronaphtylamine-β)

La naphtanoxime traitée, comme son isomère, par le sodium et l'alcool absolu fournit la naphtanamine-β .
Aprés transformation en chlorhydrate, l'amine est régénérée par distillation en présence d'un alcali.

La naphtamine-β forme un liquide incolore, à odeur désagréable, distillant vers 112°, sous 15 m/m. C'est une base énergique, se carbonatant trés rapidement à l'air, et formant, avec les acides des sels bien définis.
A l'analyse, elle a fourni les résultats suivants;

Combustion; substance: 0,336; CO_2 :0,965; H_2O: 0,3734
Dosage d'azote. Substance 0,3558; volume d'azote: 29 cc. température: 19; H = 755; soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{19}N$
C	78,30	78,43
H	12,35	12,41
N	9,22	9,15

Le chlorhydrate de naphtanamine-β $C_{10}H_{17}-NH_2,HCl$; se présente en petits prismes incolores; trés soluble dans l'eau e

sente en petis prismes incolores, trés solubles dans l'eau et l'alcool, il est insoluble dans l'éther et fort peu soluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

En solution aqueuse, il fournit, par addition de chlorure de platine un chloroplatinate bien cristallisé; par addition d'une solution d'acide picrique il donne un volumineux précipité de picrate d'amine. Ce dernier, repris par l'alcool chaud, se dépose, lors du refroidissement, en petites aiguilles fusibles à 203-204°.

7) NAPHANACETAMIDE-β : $C_{10}H_{17}$-NH-CO-CH_3. Ce composé se forme quand à une solution d'amine dans l'éther sec, on ajoute de l'anhydride acétique. Après distillation de l'éther, le résidu obtenu est lavé à l'eau et repris par l'alcool bouillant; par refroidissement, la β-naphtanacétamide cristallise. Elle se présente en petites aiguilles, fusibles à 173°; elle est trés soluble dans l'alcool chaud, dans l'acétone, le chloroforme.

A l'analyse elle a donné les résultats suivants:

Substance : 0,3546; CO_2 : 0,9608; H_2O: 0,332 soit en centièmes;

	trouvé	calculé pour $C_{12}H_{21}NO$
C	73,88	73,86
H	10,40	10,76

------6-------

L'étude des α et β naphtols nous montre, que, lors de l'hydrogénation, les deux isomères se comportent de façon identique ; ils se transforment en composés hydroaromatiques saturés possédant une fonction alcoolique secondaire.
De ces alcools dérivent, avec facilité, les cétones, les amines.
Il est intéressant de rappeler que, dans l'hydrogénation par le sodium et l'alcool amylique, Bamberger obtint les dérivés tétrahydrogénés: pour le naphtol -β la fixation de l'hydrogène s'effectuant tantot sur le noyau non fonctionnel, produisant un corps à fonction phénolique I, L'ar. tétrahydronaphtol-β ; tantot sur la seconde partie de la molécule formant un composé alcoolique II , l'ac. tétrahydronaphtol-β .
Dans le cas du naphtolα , Bamberger obtint un seul composé hydroaromatique à fonction phénolique: l'ar. tétrahydronaphtol- α III .

I — Hydrure aromatique avec fonction aromatique.

II — Hydrure alicyclique avec fonction aliphatique

III — hydrure ar. avec fonction aromat.

Dans le cas du naphtol-α , la résistance à l'hydrogénation du groupement phénolique est donc surmontée par l'application de la méthode d'hydrogénation catalytique. Toutefois, des deux naphtols, ne résultent pas avec la même facilité, les composés hydroaromatiques saturés correspondants.

GLYCOLS HYDRONAPHTALÉNIQUES

Dans cette seconde partie de mon travail, j'étudierai, le tétrahydronaphtylglycol obtenu par Bamberger et Lodter (I). J'établirai que ce glycol est un stéréo-isomère cis, je ferai connaitre le stéréo-isomère trans, et montrerai que ces deux isomères cis et trans, forment entre eux une combinaison produisant ~~ainsi~~ un glycol (cis + trans).

Je décrirai également, le cis-naphtanediol β, et le transnaphtanediol β; ainsi que la combinaison de ces deux isomères le naphtanediol (cis + trans).

A propos de ces combinaisons, j'ai fait quelques tentatives de généralisation; je me suis adressé aux orthocyclohexanediols, aux quinites, aux terpanediols.

Les faits constatés, conduisent à des observations intéressantes au point de vue de la propriété que possèdent certains isomères cis et trans, de se combiner pour donner le composé (cis + trans).

---

5 (I) Bamberger et Lodter. Lieb. Ann. 288- 74.

Les analogies de préparation des tétrahydronaphtylglycols' et des naphtanediols, m'obligent à indiquer leurs mode de production; j'ai en outre préparé le glycol de Bamberger et Lodter, j'ai précisé certaines constances physiques de ses dérivés, (dibenzoate) et j'ai étudié son iodhydrine.

NAPHTANETRIÈNEDIOL (Tétrahydronaphtylglycol)

Le point de départ de sa préparation est le dihydrure de naphtaline.

Suivant la technique de Bamberger et Lodter, il a été obtenu en traitant I5 grammes de naphtaline en solution ddans 250 c.c d'alcool absolu par 25 grammes de sodium. On chauffe pour aider à la dissolution des dernières traces de métal, et le tout est versé dans un grand volume d'eau. Le produit huileux obtenu est un mélange de dihydrure et de naphtaline.

Au lieu d'effectuer les principales réactions sur ce mélange, comme le font Bamberger et Lodter, je réalise une purification satisfaisante en congelant à plusieurs reprises le produit, puis le laissant se réchauffer progressivement, en décantant lorsque la partie liquéfiée correspond à la moitié de la masse. Ce procédé m'a donné de meilleurs résultats que la distillation, la naphtaline étant toujours entrainée avec le dihydrure.

Ce carbure, correspond à la formule I, il se transforme par oxydation en acide phényldiacétique.

CH, CH², HC, C, OH, HC, C, CH, CH, CH²

I

CH, HC, C-CH²-CO²H, HC, C-CH²-CO²H, CH

II

Il constitue donc le <u>Naphtanetétrène</u> $\Delta^{2.5.7.9}$ ~~[illegible]~~.-

Le dihydrure de naphtaline purifié est transformé en dérivé dibromé, par addition de brome à sa solution chloroformique. Isolé, ce dernier composé se présente en trés beaux prismes fusibles à 74° ; par évaporation lente de sa solution dans la ligroine, il se sépare en cristaux volumineux. — le dibromo-2.3-naphtanetriène

A l'analyse, il donne les résultats suivants:

Substance: 0,4065 CO_2 ; 0,6228; H_2O: 0,I295 ;Br 0,2223 soi en centièmes;

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{10}Br_2$
C	4I,78	4I,38
HH.........	3,54	3,45
Br	54,66	55,I7

Traité par la potasse aqueuse et à l'ébullition; il fournit le tétrahydronaphtylglycol de Bamberger et Lodter, qui constitue ainsi le $\Delta^{5.7.9}$ Naphtanetriènediol 2.3.-; traité par

par l'acétate d'argent en milieu acétique, il conduit aprés saponification des éthers formés, à deux glycols isomères du précédent; l'un est le stéréo-isomère, l'autre la combinaison de ces deux glycols.

Le glycol de Bamberger et Lodter doit être considéré comme le cis-glycol:

En effet, ces savants l'ont obtenu par l'hydratation de l'oxyde d'éthylène correspondant.

Pour le préparer, on ~~place~~ introduit dans un ballon d'un litre et demi de capacité et rélié à un réfrigérent à reflux, 30 gr. de dibromonaphtanetriène et un litre d'eau, puis, on ajoute, en plusieurs fois, I5 Gr. de potasse dissoute dans 50 cc. d'eau Le mélange est porté à l'ébullition qui doit être maintenue une vingtaine d'heures. Des soubresauts parfois violents se produisent, ils proviennent de ce que le liquide se surchauffe, le dérivé dibromé, liquéfié, trés dense occupant le fond du ballon. D'autre part, la ~~production de naphtaline~~ naphtaline, produite toujours en quantité assez importante, peut obstruer le tube du réfrigérent et par la surpression résultante, déterminer l'éclatement du récipient. Aussi les rendements sont-ils mauvais. Lorsque, aprés une chauffe suffisante, le produit huileux a disparu, on concentre à un faible volume, la naphtaline

est entrainée à la distillation avec la vapeur d'eau, le glycol n'est pas entrainé. Le liquide concentré, additionné de carbonate de potassium jusqu'à saturation est épuisé un trés grand nombre de fois par de l'éther. La solution éthérée et séchée, fournit aprés distillation le cis-naphtanetriènediol, qui, purifié, fond à I35°.

Par la suite et pour obtenir plus facilement ce glycol, je me suis adressé à l'iodhydrine que j'ai tout d'abord étudiée.

IODHYDRINE du $\Delta^{5.7.9}$ NAPHTANETRIENEDIOL 2.3. 5.7.9.-

L'iodhydrine a été obtenue par l'action de l'acide hypoiodeux naissant sur le dihydrure de naphtaline, suivant la technique indiquée par M. Bougault.

$$2\,C^{IO}H^{IO} + HgO + I^{4} = 2\,(I-C^{IO}H^{IO}-OH) + HgI^{2}$$

25 gr. de carbure dissous dans l'éther, sont additionnés de 4 gr. d'eau environ, de 22 gr. d'oxyde jaune de mercure, puis peu à peu, en agitant, de 50 gr. d'iode. La réaction doit être effectuée en refroidissant énergiquement. Aprés absorption de l'iode, la liqueur légèrement colorée est séparée de l'iodure formé, puis agitée avec une solution concentrée d'iodure de potassium, enfin agitée avec de l'eau. La solution éthérée séchée par du sulfate de sodium est concentrée aux deux tiers, puis le résidu est mis à évaporer spontanément. L'iodhydrine cristallise. Elle est pu-

rifiée par lavages à l'éther,puis par cristallisation dans l'alcool bouillant.Elle se sépare alors en en trés beaux prismes incolores.Son point de fusion instantanée est 120°; par chauffage progressif,elle s'altère.

Le dosage de l'iode (Carius) a donné les résultats suivants:

Substance: 0,5225 AgI: 0,4505

0,552 0,4745 soit en centièmes:

	trouvé		calculé pour $C_{10}H_{11}OI$
I	46,57	46,I8	46,35

Cette iodhydrine s'altère très rapidement,aussi doit-on la faire entrer immédiatement en réaction;elle se prête particulièrement bien à la préparation du cis-glycol.Pour cela, il suffit de la soumettre à l'ébullition avec une solution aqueuse potassique.

Préparation du cis-naphtanetriènediol à l'aide de l'iodhydrine.

IO gr. D'iodhydrine placés dans un ballon de 500 cc. relié à un condenseur à reflux,sont additionnés de 200 cc. d4eau et de 2 gr. 5o de potasse.Aprés quelques heures d'ébullitionla réaction est terminée.Aprés concentration et traitement comme celui indiqué plus haut, le cis-naphtanetrienediol est obtenu pur.

Dérivés du Cis-naphtanetriénediol. 2, 3. $\Delta^{5.7.9}$

L'éther diacétique de ce glycol: $C_{10}H_{10}=(CO_2-CH_3)_2$.- obtenu dans l'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, sur le diol, se présente en gros prismes, fusibles à 111° .-(109° 5. Bam. et L.)

L'éther dibenzoique du cis-naphtanetriènediol: $C_{10}H_{10}=(CO_2C_6H_5)_2$ s'obtient en traitant le glycol, en solution dans la benzine sèche, par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine. La réaction se déclare immédiatement, elle est terminée en maintenant, durant une demi-heure, le mélange à l'ébullition. Aprés distillation de la benzine, la masse visqueuse résultante est lavée à plusieurs reprises à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau; elle est laissée quelque temps en contact avec une solution de soude étendue, lavée, à nouveau, à l'eau, puis mise à cristalliser dans l'alcool bouillant. Par refroidissement de la liqueur, l'éther benzoique se dépose.

Il constitue de fines aiguilles fusibles à 91°, (Bamberger et Lodter n'indiquent pas le point de fusion de l'éther dibenzoïque). Il est difficilement soluble dans la benzine, la ligroïne; par évaporation spontanée de sa solution dans ce dernier dissolvant, il se dépose en gros prismes.

L'analyse a donné les résultats suivants:

Substance; 0,1889; CO_2 : 0,537; H_2O: 0,0951;soit en centièmes:

	trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{20}O_4$
C	77,52	77,40
H	5,59	5,38.

<u>Le diphénéyluréthane du cis-naphtanetrienediol</u>;a été préparé par l'action de l'isocyanate de phényle sur le glycol, il se présente en aiguilles fusibles à 150° (B&L.:148-150).

Tous ces corps ont été préparés et étudiés dans le but d'identifier le glycol obtenu dans le dédoublement de la combinaison dont il sera parlé plus loin.

Trans $\Delta^{5.7.9}$ NAPHTANETRIENEDIOL 2.3.-

Ce trans-glycol a été préparé par saponification de l'éther diacétique obtenu dans l'action de l'acétate d'argent sur le dibromonaphtanetriène, en solution acétique.

20 Gr. du dérivé dibromé,placés dans un ballon relié à un refrigérant à reflux sont dissous à chaud dans 200 cc. d'acide acétique,et additionnés de 36 gr. d'acétate d'argent.Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant quatre heures.

Le bromure d'argent formé, étant séparé, la liqueur acétique est concentrée par distillation sous pression réduite et le résidu additionné d'eau. L'éther diacétique surnageant, est dissous dans l'éther et la solution éthérée est agitée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis avec de l'eau alcaline, enfin de nouveau avec de l'eau; aprés dessiccation par le sulfate de sodium anhydre, elle est distillée. Le résidu constitue l'éther diacétique; il forme un liquide huileux qui dans les conditions de l'opération n'a pu être obtenu cristallisé.

Cet éther est saponifié aprés une demi-heure d'ébullition avec une solution de potasse dans l'alcool; la liqueur alcoolique est saturée par CO^2, puis, aprés filtration, distillée. Le résidu constitue un produit fondant vers I10°. Ce produit aprés avoir été soumis à des cristallisations, répétées un trés grand nombre de fois, dans la benzine, se sépare en deux substances; l'une plus soluble et fusible à I20°, l'au- fusible à I40°. Ces deux corps donnent à l'analyse des chiffres correspondant à $C^{10}H^{12}O^{2}$. et ils sont isomères avec le cis-glycol décrit ci-dessus.

Le corps fusible à I20°, est le trans-naphtanetriènediol; celui fondant à I40°, résulte de la combinaison du cis-glycol et du trans-glycol, comme il sera démontré plus loin.

Le trans-naphtanetriènediol, se sépare de sa solution benzénique en petites aiguilles fines; d'une solution alcoolique saturée et chaude, on l'obtient en cristaux plus nets; enfin par évaporation spontanée de sa solution dans l'alcool il se dépose en grandes tables striées. Il se dissout faci-

lement dans le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique, l'eau chaude, l'alcool; assez facilement dans l'eau froide, difficilement dans l'éther et la benzine; il est presque insoluble dans la ligroïne.

Il n'est pas entrainé à la distillation avec la vapeur d'eau.

A l'analyse, il a donné les résultats suivants:

Substance: 0,1716 CO_2 :0,4594; H_2O : 0,1157 soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{12}O_2$
C .... ~~/94R594; 0,4594~~	73,00	73,17
H	7,49	7,317

<u>Ether diacétique du transnaphtanetriènediol;</u> $C^{10}H^{10}=(CO^2-CH^3)^2$ s'obtient en traitant le glycol, dissous dans la benzine bien sèche, par un excès d'anhydride acétique, en présence de pyridine. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant une demi-heure. Puis après distillation de la benzine, le résidu est lavé, à froid, par l'acide chlorhydrique dilué, et dissous dans l'éther. La solution éthérée lavée à plusieurs reprises à l'eau, à l'eau alcaline puis de nouveau à l'eau, est desséchée par le sulfate de sodium anhydre, et enfin distillée. Le résidu de la distillation constitue l'éther diacétique cherché. On le purifie par des cristallisations dans l'éther de pétrole bouillant; par refroidissement de la liqueur, il se dépose en petits cristaux. Une solution alcoolique saturée mise à évaporer spontanément, l'abandonne en très gros prismes.

[1] fond

Il fond à 59°, il est trés soluble dans le chloroforme l'acétone, la benzine.

A l'analyse il a donné les résultats suivants;

Substance: 0,2I3 CO^2 : 0,5268 H^2O o,I28 soit

en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C^{14}H^{16}O^{4}$
C...........	~~687,48~~ 67,48	67,74
H..........	6,67	6,45

L'éther dibenzoique du trans-naphtanetrienediol: $C^{10}H^{10}=(CO^2-C^6H^5)^2$

a été obtenu comme son isomère cis.

Purifié par des cristallisations dans l'alcool bouillant, il donne des aiguilles fines. Par évaporation spontanée de sa solution acétonique, il se dépose en trés beaux prismes volumineux. Il fond à I26°. Il est difficilement soluble dans la benzine, l'éther de pétrole, trés soluble dans le chloroforme, l'alcool bouillant.

A l'analyse, il a fourni les résultats suivants:

Substance;	CO^2	H^2O
0,I83I	0,5I8I	0,0937
0,I785	0,5052	0,0908 soit

en centièmes;

	trouvé		Calculé pour $C^{24}H^{20}O^{4}$
C	77,I7	77,I8	77,40
H	5,68	5,65	5,38

Le diphenyluréthane: $C^{10}H^{10}=(O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^{6}H^{5})^{2}$ se forme quand on ajoute l'isocyanate de phényle en excès à une solution benzénique de glycol. La réaction qui se déclare immédiatement est achevée par chauffage au bain-marie. Aprés élimination de la benzine par distillation, le résidu solide est chauffé jusqu'à disparition d'odeur piquante, puis purifié par des cristallisations répétées dans le chloroforme.

Il se présente en aiguilles fines, fusibles à 175°, trés solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme, la benzine.

NAPHTANETRIENEDIOL (cis + trans)

Le troisième isomère fusible à 140°, dont j'ai indiqué plus haut la formation et la séparation, se présente en aiguilles fines. Il est trés peu soluble dans la benzine, même à chaud, et peut être ainsi séparé du trans-glycol dans les solutions chaudes benzéniques. Il se dissout peu dans l'éther, la ligroïne, il est assez soluble dans l'eau, l'éther acétique, l'acétone; il est trés soluble dans l'alcool.

A l'analyse, il a donné les résultats suivants:

Substance: 0,1875 CO^2 : 0,5015 H^2O:0,1266 soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C^{10}H^{12}O^{2}$
C	72,93	73,17
H	7,50	7,317

éthérifié par l'anhydride acétique en présence de pyridine,

il fournit deux éthers diacétiques;l'un ~~est~~, fusible à III°, ~~et~~ se montre en tous points semblable à l'éther diacétique du cis-naptanetrienediol;l'autre fond à 59° et est identiqueà l'éther diacétique du trans-naphtanetriènediol .Ces éthers, saponifiés, régénérent les deux glycols: le cis P.F.I35°, le trans P.F. I20°,ces derniers conduisent par benzoylation aux éthers dibenzoïques décrits ci-dessus.

Bien que ce troisième composé fournisse par éthérification les éthers des cis-glycol et trans-glycol,il ne semble pas qu'il puisse être envisagé comme un mélange de ces deux diols;il est beaucoup moins soluble qu'eux;il fond à une température plus élevée,le point de fusion, repris plusieurs fois, au tube capillaire, avec le même échantillon, n'a pas varié;sur le bloc Maquenne, le point de fusion instantanée est exactement I40°, des cristallisations répétées dans des dissolvants variés n'ont permis d'effectuer aucune séparation.Il parait donc bien être un composé nettement défini.

L'expérience suivante tend à démontrer qu'il est une combinaison, à molécules égales, du cis-glycol et du trans-glycol;Si l'on mélange une solution benzénique et froide contenant 0,50 % ~~de~~ cis-glycol,avec volume égal de solution semblable du trans-glycol,on obtient immédiatement un précipité volumineux formé d'aiguilles identiques au troisième composé et fusibles à I40°.La combinaison formée n'est pas dédoublée en ses composants par des cristallisations dans les divers solvants,ce n'est qu'aprés éthérification,que ses composants peuvent à l'état d'éthers etre séparés.

Les ~~glycol-cis et le glycol-trans sont inactifs sur~~

Les deux glycols, le cis et le trans, sont inactifs sur la lumière polarisée, mais l'apparence du phénomène de combinaison rappelle la production d'un RACEMIQUE aux dépens des isomères DROIT et GAUCHE.

Dans tous les cas l'union directe du cis-glycol et du trans-glycol explique la formation de la combinaison fusibl à 140° dans la préparation indiquée plus haut.

L'étude cryoscopique du glycol (cis + trans) montre qu'en solution aqueuse, il représente une molécule simple, se conduisant en cela d'ailleurs comme les composés racémiques qui en solution étendue ne manifestent pas un doublement de la molécule.

Détermination cryoscopique en solution aqueuse.

Substance; 0,3094 Eau: 50 gr.

abaissement du point de congélation: 0,07

P.M. 163,5 ~~théo~~ $C_{10}H_{12}O_2$ 164

Cete solution aqueuse, par concentration, laisse déposer la combinaison (cis + trans).

<u>Sur l'existence probable d'isomère (cis + trans) pour le 2.3 dibromonaphtanetriène.</u> $\Delta^{5.7.9}$

Lors de la préparation du trans-naphtanetrieneglycol indi

quée ci-dessus la proportion des éthers acétiques du composé cis et du composé trans, varient avec les circonstances de l'opération.

Quand intervient un excès d'acétate d'argent, il se forme un excès d'acétate trans, par suite, aprés saponification, on peut isoler le glycol trans d'une part et la combinaison (cis + trans), produite par l'union de sés composants, d'autre part.

20 grammes de dibromonaphtanetriène, traités par 35 gr. d'acétate d'argent, ont fourni, aprés saponification des éthers, 3 grammes du glycol trans, et à peu prés autant de la combinaison (cis + trans).

Ne fait -on intervenir, au contraire, que la quantité théorique d'acétate d'argent, 26 grammes pour 20 gr. de dérivé bromé, il n'y a pas d'excès d'acétate trans et les deux acétates des cis-glycol et trans-glycol peuvent être séparés pa cristallisation ce qui ne peut être réalisé dans la première expérience.

Ces observations permettent de penser que le dibromonaphtatriène est lui-même une combinaison (cis + trans); il y a liéu toutefois de faire quelques réserves sur l 'action isomérisante possible de la chaleur. Des expériences en cours, effectuées à froid, préciseront ce point.

Dans cette hypothèse d'une combinaison (cis + trans), la production exclusive du glycol-cis, lors de la saponification par la potasse aqueuse, nécessiterait une transposition mo-

leculaire du composé trans en composé cis;on peut supposer que cette transposition est réalisée par suite de la formation ~~d/10~~ de bromhydrine,puis d'oxyde d'éthylène correspondant qui par hydratation ,fournit le cis-glycol

---

NAPHTANEDIOLS-β (Décahydronaphtylglycols)

Les naphtanediols-β ont été préparés à partir du dibromonaphtane-β que je considère comme le dérivé dibromé 2·3- (p;2I)

CH^2 CH^2 CH H^2C CH-Br H^2C CH-Br CH CH^2 CH^2

Ces glycols ont été obtenus dans des conditions identiques à celles que j'ai indiquées pour la préparation des naphtanetriènediols.

Cis-NAPHTANEDIOL- β

CH^2 CH^2 CH H^2C CH-OH H^2C CH-OH CH CH^2 CH^2

Le cis-naptanediol- s'obtient quand on effectue la saponification du dibromonaphtane par la potasse aqueuse.

Io grammes de composé bromé ,placés dans un ballon relié à un condenseur à reflux,sont additionnés de 300 cc. d une solution de potasse à 2%.Aprés une ébullition de plusieurs jours,lorsque le produit huileux a disparu,l'opération est arrêtée.La solution aqueuse concentrée par distillation sou pression réduite est additionnée d'un grand excès de carbonate de potassium,puis épuisée à de nombreuses reprises par l'éther .La solution éthérée dessèchée et distillée laisse comme résidu le cis-naphtanediol presque pur. Il est purifié par des cristallisations dans la benzine.

Il se présente en aiguilles fines,fusibles à I60° ;par évaporation spontanée d'une solution alcoolique,il se dépose en tablettes polygonales nettement définies. Il est peu soluble dans l'eau à froid,dans l'éther, la benzine, la ligroine. Il est trés soluble dans l'alcool.Il n'est pas entrainé à la distillation avec la vapeur d'eau.

Je le considère comme le cis-glycol,non seulement à cause de sa production dans des conditions identiques à celles indiquées pour la préparation du cis-naphtanetriènediol;mais aussi parce qu'il a été obtenu dans la transformation de son iodhydrine par ébullition en solution alcaline:opération qui a donné naissance, intermédiairement, à l'oxyde d'éthylène correspondant.

A l'analyse, il a donné les résultats suivants.

Substance: 0,1982 ; CO_2 :0,515; H_2O: o,1903 soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$
C	70,85	70,58
H	10,66	10,58

<u>L'éther diacétique du naphtanediol</u>- $C_{10}H_{16}=(O-CO-CH_3)_2$, est obtenu dans l'action d l'anhydride acétique sur le glycol en solution dans la pyridine.

Aprés purification il se présente en fines aiguilles fusibles à 85°.Par évaporation spontanée de sa solution dans la ligroine ,il se sépare en trés beaux cristaux.Il est tré soble dans l'alcool,la benzine le chloroforme.

<u>Le diphényluréthane du cis-naphtanediol</u>:$C_{10}H_{16}=(O-CO-NH-C_6H_5)_2$ se forme quand on chauffe le glycol, en solution dans la benzine bien sèche, avec un léger excés d'isocyanate de phényle.Le produit solide obtenu, aprés distillation de la benzine, est chauffé à plusieurs reprises en présence de chloroforme.Lorsque la disparition d'odeur piquante indique que l'excès d'isocyanate est éliminé, on reprend la masse solide par l'alcool chaud.Par concentration de la liqueur alcoolique l'uréthane cristallisr.

IL se présente en fines aiguilles fusibles à 195°;trés solubles dans le chloroforme ,l'alcool; l'acide acétique.

Le dosage d'azote(Djeldahl) a donné les résultats suivants.

substance : 0,2I0 :Acide sulfurique N/I0 neutralisé (virage au lutéol) I0 cc. soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C^{24}H^{28}N^{2}O^{4}$
N	6,66	6,86

Trans-NAPHTANEDIOL-β

CH^2 CH^2 H^2C CH CH-OH H^2C HO-CH CH CH^2 CH^2

Le trans Naphtanediol-β ,s'obtient en traitant à l'ébullition et en solution acétique, le dibromonaphtane par l'acétate d'argent pris en léger excès, l'éther diacétique liquide séparé, est saponifié par ébullition pendant une demi-heure avec la potasse alcoolique,;on sature alors par CO^2 ,et on distille l'alcool. Le résidu, cristallisé dans la benzine, fournit un produit fusible au dessous de I20°, mais après de nombreuses cristallisations, il est séparé en deux substances, l'une moins soluble et fusible à I4I°, l'autre fusible à I25°. Ces deux corps donnent à l'analyse des chiffre qui correspondent à $C^{10}H^{18}O^{2}$.

Le premier composé est le trans-naphtanediol, le second es est le (cis + trans) naphtanediol.

Le transnaptanediol-β se présente en fines aiguillies, P.F.I I4I°, par évaporation spontanée de sa solution alcoolique, il

se dépose en longs prismes. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool, beaucoup moins soluble dans la benzine, l'éther, la ligroine. Il n'est pas entraînable à la distillation avec la vapeur d'eau.

A l'analyse, il donne les résultats suivants:

Substance: 0,1965; CO_2 : 0,5072 H_2O: 0,1892 soit en centièmes;

	trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$
C	70,38	70,58
H	10,69	10,58

L'éther diacétique: $C_{10}H_{18}=(O-CO-CH_3)$ préparé comme il est indiqué pour l'isomère cis n'a pas été obtenu cristallisé (les éthers diacétiques des composés trans fondent du reste beaucoup plus bas que leurs isomères cis). Il constitue un liquide visqueux sans odeur appréciable, soluble dans l'alcool l'éther, fort peu soluble dans l'éther de pétrole

Le diphényluréthane du trans-naphtanediol- $C_{10}H_{16}=(O-CO-NH-C_6H_5)_2$ obtenu dans les memes conditions que le composé cis, se présente en petits cristaux fusibles à 121°, très solubles dans les solvants organiques usuels.

le dosage d'azote a donné les résultats suivants. (Djeldahl)

Substance: 0,231 ;acide sulfurique N/10 neutralisé : 11,3 (virage au lutéol) ;soit en centièmes:

	trouvé	calculé pour $C_{24}H_{28}N_2O_4$
N	6,72	6,86

(Cis + trans) NAPHTANEDIOL

66

Le troisième isomère fondant à 125° dont j'ai indiqué plus haut la formation, se présente en fines aiguilles; il est beaucoup plus soluble dans les divers solvants, alcool, benzine, que les cis-glycol et trans glycol.

Malgré un grand nombre de cristallisations dans des dissolvants variés le point de fusion ne s'est pas élevé.

A l'analyse, il a donné les résultats suivants:

Substance: o,178 CO_2 ; 0,4602 ; H_2O;0,173 soit en centièmes

	trouvé	calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$
C .... ~~70,49~~	70,49	70,58
H	10,79	10,58

Ce troisième isomère des glycols précédents a été obtenu à partir du cis-naphtanediol et du trans-naphtanediol: Si l'on mélange une solution benzénique contenant o,50 % du cis-glycol avec volume égal d'une solution semblable du trans-glycol, on obtient, aprés concentration de la liqueur de fines aiguilles fusibles à 125°; l'eau-mère séparée et évaporée à siccité donne des cristaux de même point de fusion.

Le ~~cis-glycol se combin~~

Le cis-naphtanediol se combine donc avec le trans-naphtan

ne-diol pour former le (cis + trans) NAPHTANEDIOL.

(

---

les faits précédents donnent à penser que d'autres dérivés cis et trans doivent fournir des combinaisons analogues à celles de glycols naphtalèniques; il m'a déjà été possible de le vérifier dans le cas des orthocyclohexanediols.

Cas des orthocyclohexanediols.

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ H^2C & & CH\text{-}OH \\ H^2C & & CH\text{-}OH \\ & CH^2 & \end{array}$$

Il a été décrit deux orthocyclohexanediols; le cis-orthocyclohexanediol étudié par Brunel fusible à 104°, le trans orthocyclohexanediol de Markownikoff, fondant à 99°.
Le mélange équimoléculaire de ces deux glycols, ayant été dissous dans la benzine, la liqueur a été évaporée et le résidu repris par l'éther de pétrole a fourni un composé cristallisé fusible à 73°, le (cis + trans)-orthocyclohexanediol.

Or, dans l'hydrogénation de la pyrocatéchine, M.M. Sabatier et Mailhe ont obtenu un glycol fusible à 76° que, pour des raisons d'analogie de point de fusion, ils considèrent comme le cis-orthocyclohexanediol. Il est évident que ces savants ont eu affaire à la combinaison (cis + trans) dont

71

je viens d'indiquer la formation.
On peut penser en effet, que, dans l'hydrogénation catalytique d'un diphénol; il y a production des deux isomères du glycol prévu, et dans le cas de la pyrocatéchine, formation du (cis + trans)orthocyclohexanediol.

Cas des TERPANEDIOLS

Le cis-terpanediol, a été obtenu par deshydratation de l'hydrate de terpine, PF = 103°
Le trans-terpanediol s'obtient par saponification de l'éther acétique formé dans l'action de l'acétate d'argent sur le dibromure de dipentène. Ce bromhydrate de dipentène s'obtient trés facilement dans l'action de HBr sec sur le limonéne droit. Sa purification est, au contraire, assez délicate; car par simple dissolution, à chaud, dans l'alcool, il y a perte d'acide bromhydrique et formation de dipentène. Aussi, doit-on dans toutes les opérations éviter de chauffer ce produit.
Le dibromhydrate brut, est donc lavé à l'eau froide, tant que ces dernières manifestent une réaction acide; puis il est dissous dans peu d'éther; la solution éthérée additionnée d'un grand volume d'alcool se trouble et abandonne des cristaux de dibromhydrate fusibles à 64°.
Pour réaliser l'acétylation de ce produit, au lieu de le dissoudre dans l'acide acétique et d'ajouter un excés d'acétate d'argent(I), j'ai, dans le but d'augmenter les rendements,

(1) Bayer - Ber. D.C.G. 26- 2865

qui sont toujours trés faibles,ajouté peu à peu le dibromhydrate dans l'acide acétique refroidi et renfermant l'acétate d'argent.On peut ainsi éviter partiellement la dissociation du dérivé bromé.

Quoiqu'il en soit,l'éther diacétique obtenu et saponifié fournit la trans-terpine en magnifiques cristaux fusibles à 158°.

Si l'on prépare une solution benzénique bien séche d'un mélange équimoléculaire des deux terpanediols,on obtient, aprés concentration, des cristaux dont le point de fusion ne peut être déterminé.

En effet,ils commencent à se ramollir dés 95° et la fusion n'est compléte que vers 140°.
Ces cristaux mis en dissolution,dans l'eau,et à froid, (pour éviter la production de terpinéol),peuvent être séparés par évaporation de la liqueur dans le vide en trans-terpanediol et hydrate de terpanediol-cis.

Il semble,que dans le cas des terpanediols, la combinaison (cis trans) ne se réalise pas.

Cas des QUINITES

La préparation des quinites,à partir de l'éther succinyl succinique, avec production intermédiaire de cyclohexanedione,enfin hydrogénation de la dicétone,conduit surtout à l'obtention de la trans-quinite,fusible à 139°.
Les quantités trés faibles de cis-quinite P.F. 102° ne m'ont ~~permis d'essayer~~

73
permis d'essayer d'effectuer la combinaison (cis + trans) qu'avec quelques centigrammes de produit.
Les phénomènes observés ~~serapprochent de~~ ceux indiquées pour les terpines. La fusion des cristaux obtenus n'est pas instantanée ;commençant vers I00°, elle n'est totale que vers II5–I20°.

~~66666~~

Tout récemment, BREDT, dans une étude sur la constitution du Camphre, (Lieb. Ann. 366. I5 mai 1909;) a obtenu dans l'hydrogénation de l'oxyméthylène-camphre, trois glycols.

$$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l} C{=}CH(OH) \\ | \\ CO \end{array}\right. \qquad C_8H_{14}\left<\begin{array}{l} CH{-}CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \end{array}\right.$$

Le cis-camphylglycol, fusible à 87°, le transcamphylglycol fondant à II6 ;et un troisième ~~isomère~~ glycol, fusible à 96°
"Il s'agit probablement, dit Bredt (P.66), d'un mélange eutectique bien cristallisé ou d'une troisième modification stéréo-isomérique."

Une observation du même genre est faite par ce savant à propos des acides bornéolcarboniques dont il a isolé trois isomères; l'acide cis-bornéolcarbonique, P.F. IOI° ; l'acide trans P.F. I7I; enfin un troisième acide P.F. I26° (loc-cit. p.29)

Il y a tout lieu de penser, qu'on se trouve là, en présence

de faits analogues à ceux que je signale dans ce travail et que j'ai indiqués le premier dans ma note du 5 avril (C.R.Ac.Sc. I48. p. 93I)

Remarque à propos des combinaisons(cis + trans)

Si on considère les formules, des glycols hydronaphtalèniques, des orthocyclohexanediols, des terpanediols, des quinites;

on peut remarquer que les trois premiers glycols, ont dans leur molécule deux atomes de CARBONE ASYMETRIQUE, et que ce sont ces composés qui donnent la combinaison (cis + trans).

Les terpanediols, les quinites, qui, eux, n'ont pas de carbone asymétrique ne paraissent pas former cette combinaison.

Il semble donc, que l'on doive attacher un importance primordiale, à l'existence d'asymétrie moléculaire dans les composés qui possédent l'isomérie cis et trans, et peuvent donner lieu à la combinaison qui nous occupe.

Il est tout indiqué de faire un rapprochement entre les glycols étudiés plus haut et les bornéols ou camphols.
Il existe deux classes de camphols habituellement désignés

α-camphols

β-camphols ou isocamphols;

ces composés doués du pouvoir rotatoire,existent donc sous les modifications droite,gauche et racémique:
Or en plus des racémiques vrais,on connait des dérivés inactifs provenant par exemple, de l'union du camphol-d.avec l'isocamphol-l.Ces deux composés sont stéréo-isomériques , mais non énantiomorphes;
De cette remarque,on peut induire que la combinaison des isomères cis et trans est une combinaison de meme ordre,et, que,la stabilité de la combinaison,ne saurait provenir de ce que les deux composants ont un pouvoir rotatoire égal et de sens contraire.

CONCLUSIONS

Dans ce travail;
J'ai fait connaitre les conditions dans lesquelles il convient d'opérer pour obtenir les divers composés hydrogénés de la naphtaline;
J'ai démontré que le tétrahydrure de naphtaline préparé par hydrogénation catalytique est le $\Delta^{5.7.9}$ naphtanetriène;
J'ai préparé les naphtanols (décahydronaphtols);

J'ai étudié les produits de deshydratation des naphtanols; les naphtanènes, et les produits d'oxydation: les naphtanones, d'où j'ai dérivé les naphtanamines;
J'ai obtenu le $\Delta^{5.7.9}$ naphtanetriènediol-2.3 (trans); les naphtanediols, glycols isomériques cis et trans;
j'ai découvert la combinaison particulière (cis + trans) formée par ces composés isomériques, et j'ai conclu, d'aprés les observations relatives aux orthocyclohexanediols, aux terpanediols, aux quinites, que la stabilité de ces combinaisons est en relation étroite avec la présence dans la molécule de carbone asymétrique.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.



